

Abstract (Basic): EP 623555 A

A composite metal oxide which is a calcium oxide-contg. solid solution having the formula:  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_{2+x}\text{O}$  (I) M is Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, or Zn x is greater than 0.0005 and less than 0.5 having a BET surface area is 5-300 m<sup>2</sup>/g. Also claimed is a process for the production of said composite metal oxide. Also claimed are shaped articles comprising a halogen-contg. resin compsn. and (I).

USE - Stabilised halogen-contg. resin compsns. and products.

ADVANTAGE - Compsns. have low toxicity and good heat stability.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5466740 A

A halogen-contg. resin compsn. comprises (a) 0.1-10 pts.wt. of at least one of a calcium-based composite metal hydroxide of formula  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_{2+x}(\text{OH})_2$  and a calcium-based composite metal oxide of formula  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_{2+x}\text{O}$ ; (b) 0.01-2 pts.wt. of a beta-diketone cpd. or its metal salt; (c) 0-2 pts.wt. of an organic acid salt of zinc; and (d) 100 pts.wt. of a halogen-contg. resin derived from an ethylenically unsatd. monomer. (M<sup>2+</sup> = at least one divalent metal ion e.g. Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup>; and x = greater than 0.005 and less than 0.5).

ADVANTAGE - The compsn. has good heat stability, chalking resistance, colouring properties and non-toxicity.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-316662

(43) 公開日 平成6年(1994)11月15日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
C08L 27/04	KGK	9166-4J
C08K 3/22		
5/05	KGT	7242-4J
5/07	KGV	7242-4J
5/09	KGW	7242-4J

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-129925

(22) 出願日 平成5年(1993)5月6日

(71) 出願人 391001664

株式会社海水化学研究所

福岡県北九州市八幡西区下畑町16番11号

(72) 発明者 宮田 茂男

香川県高松市屋島西町251-1

(74) 代理人 弁理士 小林 正明

(54) 【発明の名称】 安定化された含ハロゲン樹脂組成物、複合金属酸化物およびその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 含ハロゲン樹脂の熱安定性を著しく改善できる無毒性のCa系安定化剤の提供、および新規な酸化カルシウム含有固溶体である複合金属酸化物とその製造方法を提供する。

【構成】 (a) 0.1~10重量部のカルシウム系複合金属水酸化物および/または酸化物と、(b) 0.01~2重量部のβ-ジケトン類と、(c) 0~2重量部の亜鉛の有機酸塩と、(d) 0~2重量部の多価アルコールの部分エステル類または多価アルコール類と、

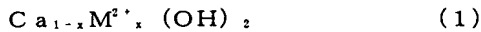
(e) 100重量部の含ハロゲン樹脂とからなる安定化された含ハロゲン樹脂組成物、及び式(2)



(式中、 $\text{M}^{2+}$ は $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ の少なくとも一種を示し、 $x$ は $0.005 < x < 0.5$ の範囲の数を示す)で表され、かつBET比表面積が $5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるカルシウム系複合金属酸化物とその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 0.1~10重量部の式(1)



(式中、 $\text{M}^{2+}$ は $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ の少なくとも一種を示し、 $x$ は $0.005 < x < 0.5$ の範囲の数を示す)

および/または式(2)



(式中、 $\text{M}^{2+}$ および $x$ は式(1)と同じ意味を表す)のカルシウム系複合金属水酸化物および/または酸化物と、(b) 0.01~2重量部のβ-ジケトン類と、

(c) 0~2重量部の亜鉛の有機酸塩と、(d) 0~2重量部の多価アルコールの部分エステル類または多価アルコール類と、(e) 100重量部の含ハロゲン樹脂とからなる安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の含ハロゲン樹脂組成物が、β-ジケトン類に代えて0.001~5重量部の錫系安定剤を含有する安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1記載の式(1)の複合金属水酸化物および式(2)の複合金属酸化物の $\text{M}^{2+}$ が、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ および $\text{Cu}^{2+}$ から選ばれた少なくとも一種である安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1記載の式(1)の複合金属水酸化物および式(2)の複合金属酸化物が、高級脂肪酸塩、リン酸エステル、シラン、チタンおよびアルミニウム系カップリング剤、多価アルコールと脂肪酸のエステル類、および高級脂肪酸の金属塩からなる群から選ばれた表面処理剤の少なくとも一種により表面処理されたものである安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

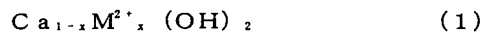
【請求項5】 式(2)



(式中、 $\text{M}^{2+}$ は $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ の少なくとも一種を示し、 $x$ は $0.005 < x < 0.5$ の範囲の数を示す)で表され、かつBET比表面積が $5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある酸化カルシウム含有固溶体である複合金属酸化物。

【請求項6】 マイクロトラック法で測定した平均2次粒子径が、 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である請求項5記載の複合金属酸化物。

【請求項7】 式(1)



(式中、 $\text{M}^{2+}$ は $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ の少なくとも一種を示し、 $x$ は $0.005 < x < 0.5$ の範囲の数を示す)の水酸化カルシウム含有固溶体を $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成することからなる請求項5記載の複合金属酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カルシウム系化合物を

含有する安定化された含ハロゲン樹脂組成物、酸化カルシウム含有固溶体である新規な複合金属酸化物および該複合金属酸化物の製造方法に関する。さらに詳しくは、熱安定性、耐チョーキング性、初期着色性、無毒性等に優れた含ハロゲン樹脂組成物、および該含ハロゲン樹脂組成物の提供に有用なカルシウム系複合金属酸化物、および該複合金属酸化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】含ハロゲン樹脂は、熱や光に対して不安定である。このため、種々のいわゆる熱安定剤が使用されてきた。熱安定剤としては、鉛化合物、有機錫化合物、Cd/Ba系、Ba/Zn系およびCa/Zn系の複合有機酸塩等が知られている。

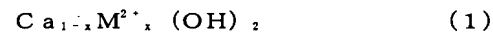
【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、熱安定剤の毒性およびこれによる地球環境の汚染が問題視されるようになり、Cd、Pb、Ba系およびSnのほとんどの系が問題視されることとなった。このため、無毒性の安全な安定剤に対する要求が強まっている。無毒性の安定剤としては、Ca/Zn系の複合脂肪酸塩のみが残りのつつあることとなった。しかしこのCaとZnの脂肪酸塩は、他の有毒安定剤に比して含ハロゲン樹脂の熱安定性の改善効果が貧弱であるという問題があり、有毒安定剤を無毒性安定剤に置き換えようという動きが滞っているのが現状である。他方、Cu系の化合物は、含ハロゲン樹脂に対して優れたチョーキング防止性を示すことが判っているが、含ハロゲン樹脂の熱安定性を著しく劣化させるため、使用できないでいる。このため含ハロゲン樹脂の熱安定性を著しく改善できる無毒性のCa系安定剤の開発および熱安定性を損なわないCu系安定剤の開発が強く要望されることとなっている。

【0004】

【課題を解決するための手段】第1の本発明は、

(a) 0.1~10重量部の式(1)



(式中、 $\text{M}^{2+}$ は $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ の少なくとも一種を示し、 $x$ は $0.005 < x < 0.5$ の範囲の数を示す) および/または式(2)



(式中、 $\text{M}^{2+}$ および $x$ は式(1)と同じ意味を表す)のカルシウム系複合金属水酸化物および/または酸化物と、

(b) 0.01~2重量部のβ-ジケトン類と、

(c) 0~2重量部の亜鉛の有機酸塩と、

(d) 0~2重量部の多価アルコールの部分エステル類または多価アルコール類と、

(e) 100重量部の含ハロゲン樹脂とからなる安定化された含ハロゲン樹脂組成物を提供する。さらに第2

の本発明は、式(2)



(式中、 $\text{M}^{2+}$ は $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ の少なくとも一種を示し、 $x$ は $0.005 < x < 0.5$ の範囲の数値を示す)で表され、かつ好ましくはBET比表面積が $5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある酸化カルシウム含有固溶体である複合金属酸化物、および該複合金属酸化物の製造方法を提供する。

【0005】第1の本発明による含ハロゲン樹脂組成物は、 $\text{Ca}/\text{Zn}$ 系複合脂肪酸塩を含有させた含ハロゲン樹脂組成物に比して、熱安定性が著しく優れており、また初期着色性も良好である。また第2の本発明により提供される酸化カルシウム含有固溶体である複合金属酸化物は、熱安定性が優れていると共に貯蔵安定性が酸化カルシウムに比して著しく優れている。

【0006】従来、含ハロゲン樹脂の熱安定性を著しく損なうため使用できなかったCu成分を、本発明者の発明になる式(1)および式(2)の化合物に含有させることができることとなった。すなわち、Cu成分を含有する式(1)および式(2)の化合物は、含ハロゲン樹脂の熱安定化剤として優れていると共に、Cu成分が本来有している、チョーキング防止性を含ハロゲン樹脂になんらの悪影響を与えることなく発揮できる。

【0007】以下本発明を詳細に説明する。式(1)の化合物は、本発明者が先に発明した新規の化合物である(特願平第3-319827号)。式(1)の化合物であるカルシウム含有複合金属水酸化物は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と同じ結晶構造を有し、しかもZn、Cu等の二価金属が、Caの一部を置換した固溶体である。式(1)の水酸化カルシウム系固溶体は、その能力を十分発揮させるために、結晶粒子径が約 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ と小さく、かつ凝集が殆ど無いものが好ましく使用される。換言すると、平均2次粒子径約 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、BET比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である水酸化カルシウム系固溶体が好ましく使用される。

【0008】式(2)の酸化カルシウム系固溶体は、 $\text{CaO}$ に $\text{M}^{2+}\text{O}$ が固溶した $\text{CaO}$ 固溶体である。 $\text{M}^{2+}$ は、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ から選ばれた二価金属イオンの少なくとも一種を示す。中でも好ましいのは、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ であり、特に好ましいのは、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ である。 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、特に $\text{Ni}^{2+}$ は酸化カルシウムの耐炭酸化性および耐水酸性において極めて優れている。 $\text{Mg}^{2+}$ は、白色性、塩基性、無毒性に優れている。 $\text{Zn}^{2+}$ は、白色性の改善、無毒性であるという特徴に加えて、含ハロゲン樹脂の熱安定化剤として、初期着色性、熱安定性、耐紫外線性に優れている。 $\text{Cu}^{2+}$ は、含ハロゲン樹脂の初期着色性、熱

安定性、チョーキング防止性に優れている。 $x$ の範囲は、 $0.005 < x < 0.5$ 、好ましくは $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、特に好ましくは $0.02 \leq x \leq 0.2$ である。式

(2)の酸化カルシウム系固溶体は、その能力を十分に発揮させるために、結晶粒子径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、かつ平均2次粒子径が殆ど凝集が生じていないことを示す $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲であり、かつBET比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものが使用される。

【0009】本発明で用いる式(1)および式(2)で表される水酸化カルシウム系固溶体および酸化カルシウム系固溶体は、そのまま用いることもできるが、本発明の効果をより一層発揮せしめるためには、表面処理剤で表面処理することが好ましい。表面処理剤としては、高級脂肪酸塩、リン酸エステル、シラン、チタンおよびアルミニウム系カップリング剤、多価アルコールと脂肪酸のエステル類、および高級脂肪酸の金属塩が例示される。これらの表面処理剤をさらに具体的に例示すると次の通りである。ステアリン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸類；前記高級脂肪酸のアルカリ金属塩；ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールの硫酸エステル塩；ポリエチレングリコールエーテルの硫酸エステル塩、アミド結合硫酸エステル塩、エステル結合硫酸エステル塩、エステル結合スルホネート、アミド結合スルホン酸塩、エーテル結合スルホン酸塩、エーテル結合アルキルアリルスルホン酸塩、エステル結合アルキルアリルスルホン酸塩、アミド結合アルキルアリルスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤類；オルトリン酸とオレイルアルコール、ステアリルアルコール等のモノまたはジエステルまたは両者の混合物であって、それらの酸型またはアルカリ金属塩またはアミン塩等のリン酸エステル類；ビニルエトキシシラン、ビニルトリシラン(2-メトキシ-エトキシ)シラン、ガンマーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマーアミノプロピルトリメトキシシラン、ベーター(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマーメルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤類；イソプロピルトリオステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロフォスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート等のチタネート系カップリング剤類；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤類；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート等の多価アルコールと脂肪酸のエステル類。

【0010】表面処理剤による式(1)および式(2)のカルシウム系化合物の表面コーティング処理は、それ自体公知の方法により実施できる。例えば、式(1)のカルシウム系水酸化物のスラリーに該表面処理剤を液状またはエマルジョン状に加え、約100℃までの温度で機械的に十分混合すればよい。あるいは、式(1)または式(2)のカルシウム系化合物の粉末を、ヘンシェルミキサー等の混合機により高速攪拌下に、表面処理剤をそのまま、または希釈、または適当な溶媒に溶解して液状、エマルジョン状、固形状に加え、加熱または非加熱下に十分に混合すればよい。表面処理剤の添加量は適宜選択できるが、該カルシウム系化合物の重量に基づいて約0.1～約10重量%とするのが好ましい。表面処理をした後は、必要に応じ、例えば水洗、脱水、造粒、乾燥、粉碎、分級等の手段を適宜選択して実施し、最終製品形態とすることができる。

【0011】本発明で用いる複合金属水酸化物は、種々の方法で製造できる。例えば、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンと $\text{M}^{2+}$ イオンとを含有する水溶液に、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{M}^{2+}$ との合計当量に対してほぼ1当量のアルカリを、攪拌下に加えて沈澱させる共沈法で製造できる。また他の方法として、酸化カルシウムおよび/または水酸化カルシウムと $\text{M}^{2+}$ イオンを含有する水溶液を混合し、反応させる方法によっても製造できる。さらに他の方法としては、カルシウムと $\text{M}^{2+}$ のアルコラートの加水分解によるゾルーゲル法によっても製造できる。さらにまた、式(2)の酸化カルシウムとMOとの固体を、ボールミル等で粉碎後、酢酸、乳酸、塩酸等の酸の共存下に水和反応させる方法によっても製造できる。上記方法で製造された複合金属水酸化物は、結晶をさらに成長させると共に2次凝集をさらに低減させるため、反応母液を共存させたまま、あるいはさらに $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 等の塩類を結晶成長促進剤として添加



(式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_3$ は同一または異なってもよく、30個までの炭素原子を有する直鎖または分枝状のアルキルまたはアルケニル基、アリール基または脂環式基(脂環式基が場合によっては炭素-炭素二重結合を含むことができ、いずれか一方は水素原子であってもよい)、 $\text{R}_2$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基を表す)の化合物である。

【0015】このようなβ-ジケトン化合物の具体例としては、次の化合物が例示される。デヒドロ酢酸、デヒドロプロピオン酸、デヒドロベンゾイル酢酸、シクロヘキサノン-1, 3-ジオン、ジメドン、2, 2'-メチレンビスシクロヘキサノン-1, 3-ジオン、2-ベンジルシクロヘキサノン-1, 3-ジオン、アセチルトトラロン、パルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、2-アセチル

して、約110℃～250℃で約1時間以上オートクレーブを用いて水熱処理することもできる。

【0012】複合金属水酸化物の形成に利用されるカルシウムイオン供給原料の例としては、例えば酸化カルシウム(生石灰)、水酸化カルシウム(消石灰)、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、酢酸カルシウム、カルシウムエトキシド、カルシウムプロポキシド等のアルコラートが例示される。 $\text{M}^{2+}$ イオン供給原料の例としては、例えば $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ からなる群から選ばれた二価金属イオンの塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、硝酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、プロピオキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド等のアルコラート、苦汁、海水、地下かん水等が例示される。複合金属水酸化物の形成に用いられるアルカリの例としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム(天然品または合成品)、アンモニア水、アンモニアガス等を例示できる。上記の原料は、すべて純度が高い程好ましい。特に硫酸イオン、ホウ酸イオン、ケイ酸イオン等の多価金属イオンの含有濃度が、 $\text{CaO}$ 、 $\text{M}^{2+}$  O及びアルカリ固形分の合計に対して100ppm以下特に好ましくは10ppm以下であることが好ましい。

【0013】式(2)のカルシウム系複合水酸化物は、式(1)のカルシウム系複合水酸化物を約400～1100℃、好ましくは約500～800℃で約0.1～10時間、好ましくは約0.5～5時間、大気、窒素、ヘリウム、アルゴン等の雰囲気下、または真空中に焼成することにより製造される。式(1)および/または式

(2)の化合物の使用量は、含ハロゲン樹脂100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。

【0014】本発明で用いられるβ-ジケトン化合物は、式(3)



ーシクロヘキサノン-1, 3-ジオン、ベンゾイル-p-クロロベンゾイルメタン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセチルメタン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、ステアロイル・ベンゾイルメタン、パルミトイル・ベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、4-メトキシベンゾイル・ベンゾイルメトキシ、ビス(4-クロロベンゾイル)メタン、ビス(3, 4-メチレンジオキシベンゾイル)メタン、ベンゾイル・アセチル・オクチルメタン、ベンゾイル・アセチル・フェニルメタン、ステアロイル-4-メトキシベンゾイルメタン、ビス(4-t-ブチルベンゾイル)メタン、ベンゾイル・アセチル・エチルメタン、ベンゾイル・トリフルオル・アセチルメタン、ジアセチルメタン、ブタノイル・アセチルメタン、ヘプタノイル・アセチルメタン、トリアセチルメタン、ジステアロイルメタ

ン、ステアロイル・アセチルメタン、パルミトイル・アセチルメタン、ラウロイル・アセチルメタン、ベンゾイル・ホルミルメタン、アセチル・ホルミル・メチルメタン、ベンゾイル・フェニルアセチルメタン、ビス(シクロヘキサノイル)メタン等。

【0016】これらβ-ジケトン化合物の金属塩例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、ジルコニウム、錫、アルミニウム等の金属の塩を用いることもできる。上記β-ジケトン化合物の中で特に好ましいのは、ステアロイル・ベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタンである。β-ジケトン化合物またはその金属塩の使用量は、含ハロゲン樹脂100重量部に対して0.01~2重量部、好ましくは0.1~1重量部である。

【0017】本発明で用いられる亜鉛の有機酸塩としては次に具体的に示す有機酸の亜鉛塩が例示される。酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ネオデカン酸、2-エチルヘキシル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、1, 2-ヒドロキシステアリン酸、ペヘン酸、モンタン酸、安息香酸、モノクロール安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、ジメチルヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、トルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、クミン酸、n-プロピル安息香酸、アミノ安息香酸、N, N-ジメチル安息香酸、アセトキシ安息香酸、サリチル酸、p-tert-オクチルサリチル酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、オクチルメルカプトプロピオン酸などの一価カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オキシフタル酸、クロルフタル酸、アミノフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メタコン酸、イタコン酸、アコニット酸、チオジプロピオン酸などの二価カルボン酸のモノエステルまたはモノアמיד化合物、ヘミメリット酸、トリメリット酸、メロファン酸、ピロメリット酸、メリット酸などの三価または四価カルボン酸のジまたはトリエステル化合物。これら亜鉛の有機酸塩の使用量は、含ハロゲン樹脂100重量部に対して0~2重量部、好ましくは0.05~1重量部、特に好ましくは0.1~0.5重量部である。なお亜鉛の有機酸塩の使用を省略できる場合は、式(1)または式(2)のカルシウム系化合物が亜鉛を含有している場合である。

【0018】本発明で用いられる多価アルコールの部分エステルまたは多価アルコールを具体的に例示すると次の通りである。多価アルコール類としては、マンニトール、キシリトール、ソルビトール、トリメチロールプロ

パン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン等が例示される。モノまたはポリカルボン酸としては、酢酸、乳酸、4-ヒドロキシ酪酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、イタコン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等が例示される。多価アルコールの部分エステルは、これらの多価アルコール類の少なくとも一種とモノまたはポリカルボン酸の少なくとも一種とを反応して得られる。本発明で用いられる多価アルコールの部分エステルまたは多価アルコールの使用量は、含ハロゲン樹脂100重量部に対して0~2重量部、好ましくは0.1~1重量部である。

【0019】本発明で用いられる含ハロゲン樹脂としては、次のようなものが例示される。ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-各種ビニルエーテル共重合体等の含塩素合成樹脂。これらの含塩素合成樹脂相互のあるいは他の塩素を含まない合成樹脂とのブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体等。

【0020】本発明の樹脂組成物には、慣用の他の添加剤を配合することもできる。このような他の添加剤としては、次のものを例示できる。ジブチル錫マレエート系、ジ-n-オクチル錫メルカプト系、ジ-n-オクチル錫マレエート系、ジブチル錫ラウレート系、ジブチル錫マレエート系、ジブチル錫系のような有機錫系安定剤。エポキシ化植物油、エポキシ化オレイン酸エステル類、エポキシ化エルシン酸エステル類等のエポキシ系安定剤類。トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、水添4, 4'-イソプロピリデンジフェノールホスファイト等の亜リン酸エステル類系安定剤。チオジプロピオン酸、ジエチルチオジプロピオン酸エステル等の含硫黄化合物系安定剤。アルキルガレート、アルキル化フェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系安定剤。グリシン、アラニン、ロイシン、イソロイシン、グリシンアミド、ヒスチジンエチルエステル、トリプトファンベ

ンジルエステル等の $\alpha$ -アミノ酸、およびその官能性誘導体系安定剤。スチレン化パラクレゾール、2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール、ブチル化アニソール、4, 4'-メチレンビス(6-第3級ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-第3級ブチル-4-メチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオニルオキシメチレン]メタン等の酸化防止剤。

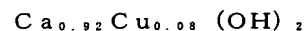
【0021】これら添加剤の配合量は適宜選択することができ、例えば、含ハロゲン樹脂100重量部に対して約0.01~5重量部の安定剤類、約0.01~2重量部の酸化防止剤が例示される。本発明は前記添加剤以外に、慣用の他の添加剤、例えば可塑剤、滑剤、加工助剤、耐候性改良剤、帯電防止剤、防曇剤、強化剤、充填剤、顔料等を配合してもよい。本発明において、含ハロゲン樹脂と本発明の添加剤および他の添加剤との混合混練は、両者を均一に混合できる慣用の方法を採用すれば

ポリ塩化ビニル(信越化学(株)製、分子量700)  
ステアロイルベンゾイルメタン( $\beta$ -ジケトン)  
ステアリン酸亜鉛  
ジペンタエリスリトールのアジピン酸部分エステル  
モンタン酸エステル(滑剤)  
表1に示す化合物

上記配合下に、オープンロールを用いて、170℃で5分間混練してシートを作成した。得られたシートから、縦、横ともに30mmのテストピースを作成した。テストピースをギアオープンに入れ、190℃での熱安定性と初期着色性を測定した。熱安定時間は、テストピースが黒変するまでの時間(分)により、初期着色性は10分後の色調により評価した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0023】実施例2

実施例1において、 $Zn(NO_3)_2$ の代わりに、0.1モル/リットルの $Cu(NO_3)_2$ 水溶液800ミリリットルを用いた他は実施例1と同様に操作して乾燥物を得た。この乾燥物の物性およびポリ塩化ビニルに配合した場合の評価結果を表1に示す。化学組成分析結果は次の通りであった。



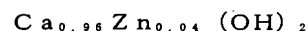
#### 【0024】実施例3

実施例1において、 $Zn(NO_3)_2$ の代わりに0.2モル/リットルの $MgCl_2$ 水溶液500ミリリットルを用いた他は実施例1と同様に操作して乾燥物を得た。この乾燥物の物性およびポリ塩化ビニルに配合した場合の評価結果を表1に示す。化学組成分析結果は次の通りであった。

リーミキサー等の任意の混合混練手段を採用できる。成形方法にも特別の制約はなく、例えば射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、回転成形、カレンダー成形、シートフォーミング成形、トランスファー成形、積層成形、真空成形等の任意の成形手段を採用できる。以下実施例により本発明を具体的に説明する。

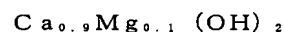
#### 【0022】実施例1

1モル/リットルの $Ca(OH)_2$ スラリー1リットルを容積2リットルのビーカーにいれ、30℃で攪拌しながら、これに0.1モル/リットルの $Zn(NO_3)_2$ 水溶液(30℃)400ミリリットルを加えた。反応生成物を濾過、水洗後、得られたケーキを1リットルの水に分散させた。これを約80℃まで加熱し、攪拌しながら、1gのステアリン酸ナトリウムを100ミリリットルの温水(約80℃)に溶解した溶液を加え、表面処理を行った。この物を濾過、水洗後、乾燥した。乾燥物について、化学組成分析、X線分析、BET比表面積、マイクロトラック法による粒度分析を実施した。化学組成分析結果は次の通りであった。



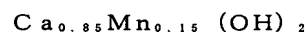
この乾燥物を、

100重量部  
0.4重量部  
0.5重量部  
0.3重量部  
0.8重量部  
1.5重量部



#### 【0025】実施例4

窒素雰囲気中で、脱酸素した水500ミリリットルを容積5リットルのビーカーに入れ、これをさらに脱酸素した。硝酸カルシウムと硝酸マンガン水溶液( $Ca^{2+}=1.7$ モル/リットル、 $Mn^{2+}=0.3$ モル/リットル、30℃)2リットルと水酸化ナトリウム水溶液(4モル/リットル、30℃)2リットルとを攪拌しながら同時に注加した。約5分間で全量加えた。得られた白色沈澱を窒素雰囲気下で、濾過、水洗し、得られたケーキを4リットルの水に分散した。これを約60℃に加熱し、攪拌下に、オレイン酸ナトリウム2gを溶解した温水溶液(約60℃)を加え、表面処理を実施した。ついで濾過、水洗、脱水後乾燥した。この乾燥物の物性とポリ塩化ビニルに配合した場合の評価結果を表1に示す。化学組成分析結果は次の通りであった。



#### 【0026】実施例5

実施例2で得られた、表面処理前の脱水物を、乾燥、粉碎した。ついでこの粉碎物をシリコニット炉を用いて、600℃で1時間焼成した。焼成物をミキサーに入れ、焼成物の重量に対して1重量%に相当するイソプロピルトリイソステアロイルチタネートを、200ミリリット

ルのエチルアルコールに分散させた液を、攪拌下に徐々に添加した。添加終了後110℃で2時間乾燥した。この乾燥物の物性とポリ塩化ビニルに配合した場合の評価結果を表1に示す。

# 【0027】比較例1～3

実施例1に示すポリ塩化ビニルへの配合物として、本発

明のカルシウム系化合物に代えて無毒性安定剤であるステアリン酸カルシウム（比較例1）、安定剤であるステアリン酸バリウム（比較例2）およびチョーキング防止剤であるグリシン銅（比較例3）を添加した場合の評価結果を表1に示す。

# 【0028】

表1

実施例	粉末X線 回折	BET 比表面積	平均2次	オープン耐熱性	
			粒子径	熱安定性	色調（10分後）
1	Ca(OH) <sub>2</sub>	8	0.92	70	無色
2	Ca(OH) <sub>2</sub>	11	1.20	60	無色
3	Ca(OH) <sub>2</sub>	13	0.87	60	淡橙色
4	Ca(OH) <sub>2</sub>	15	0.60	60	無色
5	CaO	45	1.41	60	無色
<b>比較例</b>					
1	—	—	—	—	黒色
2	—	—	—	—	橙色
3	—	—	—	—	黒色

注：BET比表面積（m<sup>2</sup>/g）

平均2次粒子径（μm）

熱安定性（分）

# 【0029】実施例6

実施例1で得られたカルシウム系固溶体を、

ポリ塩化ビニル（信越化学（株）製、分子量700）	100重量部
ジベンゾイルメタン（ローヌプラン社製、β-ジケトン）	0.2重量部
亜鉛オクトエート	0.2重量部
ジペンタエリスリトール	0.3重量部
カスターワックス（滑剤）	1.5重量部
モンタン酸エステル（滑剤）	0.5重量部
エポキシ化大豆油	2.0重量部
表2に示す化合物	1.0重量部

表2

オープン耐熱試験結果

	熱安定性（分）	色調（10分後）
実施例6	70	無色
7	60	無色
8	70	無色
比較例4	10	淡橙色

# 【0032】

【発明の効果】本発明によれば、熱安定性、耐チョーキング性、着色性、無毒性等に優れた含ハロゲン樹脂組成物が提供される。さらに本発明によれば、含ハロゲン樹脂に配合したとき上記特性を有する含ハロゲン樹脂組成物を提供できる新規なカルシウム系複合金属酸化物が提供される。

上記配合組成の下に混合した後、ロールを用い、170℃で5分間混練してシートを作成した。このシートを190℃のオープン中に入れ、耐熱試験を実施した。評価結果を表2に示す。

# 【0030】実施例7、8および比較例4

実施例6において、安定剤として実施例2で得られた化合物（実施例7）、および表面処理を省いた実施例1で得られたCa<sub>0.99</sub>Zn<sub>0.01</sub>(OH)<sub>2</sub>を600℃で1時間焼成した後、焼成物に対し1重量%のステアリン酸で焼成物を表面処理した物（実施例8、Ca<sub>0.99</sub>Zn<sub>0.01</sub>O）、およびステアリン酸カルシウム（比較例4）をそれぞれ実施例6に示す配合比で混合した後、実施例6と同様に操作してシートを作成した。これらのシートについての評価結果を表2に示す。

# 【0031】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

5/10

識別記号

KGY

7242-4J

F I